

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成1年(1989)12月19日
C 08 L 13/00			
C 08 C 19/36	M J A	7311-4 J	
C 08 K 5/09	K D B	6770-4 J	
C 08 L 23/26	K E P	7107-4 J	
77/00	L Q R	7038-4 J	
//(C 08 L 77/00 23:26)			
審査請求 未請求 請求項の数 8 (全10頁)			

⑮ 発明の名称 新規な熱可塑性ゴム組成物

⑯ 特 願 平1-107101

⑰ 出 願 平1(1989)4月26日

優先権主張 ⑱1988年4月28日 ⑲イギリス(GB) ⑳8810101.9

⑳ 発 明 者 アンネ・カタリヌス・ オランダ国、1031・セー・エム・アムステルダム、パトハ
ウツディング アイスウエヒ・3㉑ 出 願 人 シエル・インターナシ オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー・エル、カレル・フ
ヨナル・リサーチ・マ アン・ビュランドトラーン・30
ートスハツペイ・ペ
ー・ヴェー

㉒ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外2名

明 細 書

お よ び

1. 発明の名称

新規な熱可塑性ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 少なくとも部分的に中和されたカルボキシル化エラストマー重合体

〔ここで、

1) この重合体は実質的にオレフィン性不飽和をもたず、

2) カルボキシル基は、非カルボキシル化エラストマー重合体とこの重合体100pbv当り少なくとも0.5pbvのアジドスルホン安息香酸との反応から生じ、

3) カルボキシル基の中和には金属含有中和剤が使用されており、かつ

4) カルボキシル基の中和度は少なくとも50%である〕

(b) 1分子当り少なくとも12個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝鎖モノカルボン酸に基づくカルボン酸亜鉛であって、前記カルボキシル化重合体100pbv当り少なくとも6pbvの量で存在するカルボン酸亜鉛

からなることを特徴とする熱可塑性ゴム組成物。

(2) カルボキシル基が、前記重合体とこの重合体100pbv当り 1〜8pbvのアジドスルホン安息香酸との反応から生ずる請求項1記載の組成物。

(3) カルボン酸亜鉛がカルボキシル化重合体100pbv 当り10〜50pbv の量で存在する請求項1または2記載の組成物。

(4) 中和剤が亜鉛含有中和剤である請求項1〜3のいずれか1項に記載の組成物。

(5) エラストマー重合体がエチレン-プロピレンゴムである請求項1〜4のいずれか1項に記載の

組成物。

(6) 請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性ゴム組成物5～35% mと、

ポリアミド重合体95～65% m、

からなることを特徴とする熱可塑性ゴム組成物とポリアミド重合体との配合物。

(7) 10～25% mの熱可塑性ゴム組成物と90～75% mのポリアミド重合体とからなる請求項6記載の配合物。

(8) ポリアミド重合体がナイロン-6重合体である請求項6または7記載の配合物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規な熱可塑性ゴム組成物に関し、より詳細には官能化されたゴム重合体に基づく新規な熱可塑性ゴム組成物、並びにその製造および使用に関するものである。

るエラストマー重合体は、一般にたとえばスルホン酸基およびカルボン酸基のような1種もしくはそれ以上の酸基もしくは酸反応性基を有するエラストマーである。この種のスルホン酸基を有するエラストマーは、予備生成された適当なエラストマー（たとえばオレフィン系不飽和基および／またはアレーン基を有するエラストマー）の直接的スルホン化によって有利に得ることができる。カルボン酸基を有するエラストマーは、1種もしくはそれ以上のオレフィン系不飽和カルボン酸（たとえばアクリル酸およびメタクリル酸）を1種もしくはそれ以上の他の適当なオレフィン系不飽和単量体と共重合させて有利に製造することができる。しかしながら、この種の共重合は一般にラジカルもしくはレドックス開始剤系の存在下に行なわれるので、一般に熱可塑性ゴム組成物に使用すると、重合体分子量と分子量分布とバランスが不

〔従来の技術〕

熱可塑性ゴムおよびそれに基づく組成物は公知であり、室温および高過ぎない温度にて架橋材料（たとえば加硫ゴム材料）として作用すると共に、より高い温度では熱可塑性物質の特性を示す点において熱可塑性および／またはエラストマー性重合体もしくはその配合物から区別することができる。

従来の炭化水素ブロック共重合体型の熱可塑性ゴムから区別しうる熱可塑性エラストマーは、エラストマー性イオノマー、すなわち重合体骨格に沿って1個もしくはそれ以上の懸垂イオン基もしくは無機塩基を有するエラストマー重合体である。これらのイオン基は、互いに反応して、非極性高分子媒体中に含まれるイオンリッチな凝集体を形成する。

上記エラストマー性イオノマー²製造に使用しう

正確なものとなる。

カルボキシル化エラストマーを製造するための他の方法は、通するオレフィン系不飽和カルボン酸もしくは無水物（たとえば無水マレイン酸）を予備生成されたエラストマーにグラフト化させてカルボキシル基を導入することである。しかしながら、これらカルボキシル化エラストマーの中和によって得られるイオノマーは高温において流動性が不充分でありまた引張強さが低いことが判明した。

したがって、カルボキシル化エラストマー重合体に基づく熱可塑性ゴム重合体およびそれに基づく組成物の製造においてさらに改良する必要があると結論される。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の課題は、上記欠点をもたないカルボキシル化エラストマー重合体に基づく熱可塑性ゴム

組成物を開発することにある。

研究および実験を重ねた結果、驚くことに、特定のカルボキシル化ゴム重合体と特定の可塑性化合物とを組合せることにより、機械的性質と流動学的性能特性とのバランスの向上した熱可塑性ゴム組成物が得られることがわかった。

〔課題を解決するための手段〕

したがって本発明は、

(a) 少なくとも部分的に中和されたカルボキシル化エラストマー重合体

(ここで、

1) この重合体は実質的にオレフィン性不飽和をもたず、

2) カルボキシル基は、非カルボキシル化エラストマー重合体とこの重合体100pbv当り少なくとも0.5pbvのアジドスルホン安息香酸との反応から生じ、

キシル化された熱可塑性エラストマー中に過剰の中和剤が存在することを示す。

理論上、上述したようなイオン基を有する任意の重合体をイオノマーとして考えることができる。しかしながら、充分架橋した重合体の特性を得るには、この種のイオノマーは平均して1分子当り2つより多いイオン基(モル官能化 >2)をもたねばならない。この充分架橋したイオノマーは、平均して2つより多い官能基(たとえばカルボキシル基もしくはスルホン酸基)を有する重合体を中和度100%になるまで中和して得ることができる。或いは、2よりはるかに多いモル官能基を有しかつ平均して1分子当り2個より多いイオン基を有する重合体を与えるような程度まで中和されている官能化した重合体を用いて、同様な効果を得ることもできる。

本発明の組成物に使用しうるカルボキシル化エ

3) カルボキシル基の中和には金属含有中和剤(metal-based neutralizing agent)が使用されており、かつ

4) カルボキシル基の中和度は少なくとも50%である]

および

(b) 1分子当り少なくとも12個の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝鎖モノカルボン酸に基づくカルボン酸亜鉛であって、前記カルボキシル化重合体100pbv当り少なくとも6pbvの量で存在するカルボン酸亜鉛

からなることを特徴とする熱可塑性ゴム組成物を提供する。

本発明において、「中和度」という用語は、カルボキシル基1当量あたりに使用される金属含有中和剤の金属当量数 $\times 100\%$ を意味する。したがって中和度が100%を超える場合、これはカルボ

ラストマー重合体を製造する際、重合体とアジドスルホン安息香酸との反応は必ずしも定量的に進行しないことが判明した。したがって、本発明の方法においては1~8pbvのアジドスルホン安息香酸と100pbvの前記エラストマーとの反応によって生ずるようなカルボキシル化エラストマー重合体を使用するのが好ましい。たとえば高温度における流動性および高い引張強さが欠落しているか或いは不十分であることからわかるように、所定のカルボキシル化重合体の最高凝集度は充分架橋した(すなわち中和度100%)重合体において得られると予測されるが、驚くことに中和度が100%を超えても本発明による組成物の引張特性に有利に作用しうることを見出した。したがって、少なくとも200%の中和度を有するカルボキシル化エラストマー重合体を使用するのが好ましい。

本発明の組成物に使用するのに好ましい少なく

とも部分的に中和されたカルボキシル化エラストマー重合体は、亜鉛含有中和剤に基づくものである。

「熱可塑性」という記述に一致すべく、本発明の組成物は少なくとも或る程度の熱可塑性を示さねばならない。100%中和されたものはもちろん、少なくとも部分的に中和されたカルボキシル化エラストマー重合体は、高められた温度では殆んどまたは全く流動性を示さないで、これらが充分な熱可塑性を得るには可塑性化合物の流入を必要とする。

中和されたカルボキシル化重合体100pbv当り少なくとも8pbvの量で使用すれば、カルボン酸亜鉛は上述の通り極めて適する可塑性化合物であることが判明した。熱可塑性ゴム組成物としては、カルボン酸亜鉛が重合体に対し10~50pbvの量で存在するようなものが好ましい。

酸および4-アジドスルホニルフェノキシ酢酸、並びに芳香族核に結合した他の置換基を有する酸類、たとえば2-クロロ-5-アジドスルホニル安息香酸、4-ネオペンチル-5-アジドスルホニル安息香酸、4-エチル-5-アジドスルホニル安息香酸および2-ヒドロキシ-5-アジドスルホニル安息香酸を包含する。アジドスルホニル安息香酸には3-アジドスルホニル安息香酸が望ましい。

本発明の熱可塑性ゴム組成物は、高温度でカルボキシル化エラストマー重合体を少なくとも50%のカルボキシル基中和度を得るのに充分な量の金属含有中和剤と混合し、更にカルボキシル化重合体100pbv当り少なくとも8pbvのカルボン酸亜鉛と混合して製造することができる。この混合は内部ミキサーまたは押出機を用いて一般に120~180℃の範囲の温度で行なうことができ、或いはゴムミルを用いて70~120℃の範囲の温度で行なうこ

カルボン酸亜鉛の基礎となるカルボン酸は、好ましくは脂肪酸であり、ステアリン酸が好適な脂肪酸である。

本発明の組成物に使用しうる少なくとも部分的に中和されたエラストマー重合体は、実質的にオレフィン系不飽和をもたないエラストマーに基づくものである。この種の重合体の例は、1種もしくはそれ以上のオレフィンに基づくエラストマー重合体（たとえばポリイソブチレンゴムおよびエチレンプロピレンゴム）、並びに少なくともジエン単量体に基づく水素化エラストマー重合体、たとえば水素化の結果として少なくとも実質的にオレフィン系不飽和をもたないような水素化されたスチレンブタジエン共重合体を包含する。

カルボキシル化エラストマー重合体の基礎となりうるアジドスルホニル安息香酸は、3-アジドスルホニル安息香酸、4-アジドスルホニルーフタル

とができる。カルボキシル化エラストマーと中和剤および可塑性化合物との混合は、同時に或いは別々に行なうことができる。後者の場合、混合の順序は重要でない。

少なくとも部分的に中和されたカルボキシル化エラストマー重合体を製造する際に使用しうる金属含有中和剤は、酸化物型、水酸化物型、塩型およびアルコラート型の中和剤を包含し、中和剤が塩型中和剤である場合この塩はカルボキシル化エラストマー中に存在するカルボキシル基よりも高いpKaを有する酸に基づくものとすべきである。酸化物型の中和剤が好適であり、酸化物型の中和剤には酸化亜鉛(ZnO)が好適である。

本発明の組成物に使用されかつ上記したように混入しうるカルボン酸亜鉛は、その場で生成させることもできる。すなわち、分子中に少なくとも12個の炭素原子を有する対応のカルボン酸を、好

ましくはカルボキシ化エラストマーのカルボキシル基およびカルボン酸のカルボキシ基を中和するのに少なくとも十分な量の中和剤と混合して生成することができる。

本発明の熱可塑性ゴム組成物はそのまま使用することもでき、或いは追加成分を含むよう拡張することもできる。この種の追加成分として、一般にゴム配合物および特に熱可塑性ゴム配合物に使用される化合物、たとえば顔料、染料、充填剤、処理助剤、安定剤、酸化防止剤などが使用される。本発明の組成物を1種もしくはそれ以上の追加成分を含むよう拡張する場合、この種の成分の配合はたとえば内部ミキサーまたはゴムミルにて上記したような温度で有利に行なうことができる。

本発明の熱可塑性ゴム組成物は、ポリアミド重合体と配合するのに極めて適することが判明した。こうしてできた配合物は、高い分散度（たとえば

粒子の大きさが $10\mu\text{m}$ ）と極めて良好な物理的安定性を行し、またこれらの配合物から調製された試料は試験すると層剥離の徴候を示さない。これら配合物の耐衝撃性は、未改質のポリアミド重合体と比較して著しく改善されていることが判明した。これらの配合物は、ポリアミド重合体：熱可塑性ゴム組成物の m/g 比が 85 : 95 ~ 95 : 5 好ましくは 75 : 25 ~ 90 : 10 の範囲のポリアミド重合体を用いて内部ミキサーもしくは押出機にて有利に調製することができる。ポリアミドの高融点に鑑み、配合は一般に 200℃よりかなり高い温度、たとえば 220~280℃の範囲の温度で行なわれる。

ポリアミドと本発明の熱可塑性ゴム組成物との配合物は上記の重量比において新規であり、ナイロン-6が該配合物に使用するのに好適なポリアミド重合体である。

〔実施例〕

以下の項目及び実施例により、本発明をさらに説明する。

使用材料：

エチレン-プロピレン (EPR)：

ビスタロン404(エクソン社製)、

エチレン含有量約40% m

ビスタロン457(エクソン社製)、

エチレン含有量約45% m

ビスタロン504(エクソン社製)、

エチレン含有量約52% m

カルボン酸：3-アジドスルホニル安息香酸

(ASB)。

イオノックス-330：1,3,5-トリメチル-2,4,6-

トリス (3,5-ジ-*t*-ブチル

-4-ヒドロキシーベンジル)

ベンゼン、

酸化防止剤

(シェルNad. ヘミー社製)。

アクリルポリアミド6:ナイロン-6型ポリアミド

(アクソ・プラスチック社製)。

製造物の特性測定方法

メルトインデックス (MI) は、12.5kgの荷重を用いて 190℃でASTM D1238-Lにしたがって測定した。

引張強さおよび破断時伸び率はISO R527にしたがって測定した。

切欠きシャルビー衝撃強さはISO1179にしたがって測定した。

引張り降伏応力はISO R527にしたがって測定した。

降伏伸び率はISO R527にしたがって得られた応力-歪み曲線から決定した。

曲げ強さはASTM D-790にしたがって測定した。

実施例 I～IV

所定のカルボキシル化度を有するカルボキシル化EPRに基づく熱可塑性ゴム組成物の製造

ビスタロン404をゴムミルにて110℃で後記に示すような割合にてASBと配合した。次いで50gのゴムに相当する量の上記で調製した配合物を、混練スクリーが装着されかつ190℃の温度を有する50mlの内部ミキサー（ブラベンダー・プラスチック）に供給した。ミキサーを毎分30回転（rpm）の速度で操作した。全混合時間は5分間とし、その間に温度を210℃まで上昇させた。ミキサーから取出した後、混合物を20℃まで冷却させた。それぞれトルエンとメタノールとにより順次に溶解／沈澱処理を2回行なった後に、重合体につき行なった窒素および硫黄の元素分析の結果、ASBの60～65%が重合体に結合した。

次いで、カルボキシル化重合体をゴムミルで

120℃にて約5分間にわたりZnOもしくは

NaOCH₃、ステアリン酸亜鉛およびイオノックス-330と後記に示す量で配合した。

このように調製した熱可塑性ゴム組成物から圧縮成形により試験試料を製造した。試料の成分および性質を下記表1に示す。

1

表

実施例	I	II	III	IV
EPR (ビスタロン404)	100	100	100	100
ASB	2	4	6	6
V ₁ カルボキシル化度	70	66	62	62
カルボキシル化EPR	100	100	100	100
ZnO	10	10	10	1
NaOCH ₃	—	—	—	2
V ₂ 中和度	3987	2143	1525	177
ステアリン酸亜鉛	30	30	30	30
イオノックス-330	1	1	1	1
メルトリンデックスg/10ml	25.4	17.3	5.4	5.6
引張り強さMPa	9.3	14.0	17.0	17.3
破断伸び率%	1280	1040	960	970

実施例 V～XI

異なる中和度および種類の中和剤並びにステアリン酸亜鉛含有量を有するカルボキシル化されたEPRに基づく熱可塑性ゴム組成物の製造

100:6の重量比におけるビスタロン504とASBとの配合物を、実施例I～IVに記載した手順にしたがって調製した。つづくカルボキシル化反応は、2個の直径28mmの穴と27.6の長さ／直径の比とを有する同時回転の二重スクリー押出機（ウェルナー／ブファイデラー社製）を用いて行なった。押出機の供給側を約30℃の温度に維持すると共に、それに続く5ヵ所の温度をそれぞれ170℃、210℃、210℃、205℃（液化部分）および210℃に設定した。押出機を30rpmで操作すると共に、滞留時間を2～4分間とした。

このように調製したカルボキシル化EPRを後記の量にて実施例I～IVで前記の手順にしたがい

ZnOもしくはMg(OH)₂およびステアリン酸亜鉛と混合して、熱可塑性ゴム組成物を得ると共に対応の試験試料を調製した。試料の成分および性質を後記表2に示す。

比較実験A

実施例1～IVに記載した手順にしたがい、ビスタロン504を1.19pbv無水マレイン酸（この量は6pbvのASBと同じ酸当量数を有する）によりEPR100pbv当り0.12pbvの量の過酸化ジクミルの存在下でカルボキシル化した。得られたカルボキシル化ゴムを次いでZnOおよびステアリン酸亜鉛と混合し、熱可塑性ゴム組成物を得た。成分および性質を表2に示す。

比較実験B

カルボキシル化ビスタロン504(6pbvASB)に基づき熱可塑性ゴム配合物を実施例IIIに記載した手順にしたがって調製した。但し、80pbvのステ

アリン酸亜鉛の代りに40pbvのパラフィン系エクステンダー油（パラフィン系油103、ウィトコ社製）を用いた。この熱可塑性ゴム組成物の成分および性質を下記表2に示す。

表 2

実 施 例	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	—	—
比 較 実 験	—	—	—	—	—	—	—	A	B
カルボキシル化ビスタロン504 pbv	100	100	100	100	100	100	100	100*	100
V ₁ カルボキシル化度 %	82	62	62	62	62	62	62	—	62
ZnO pbv	5	5	5	10	10	10	—	10	10
Mg(OH) ₂ "	—	—	—	—	—	—	0.8	—	—
V ₂ 中和度 %	731	731	731	1525	1525	1525	115	—	1525
ステアリン酸亜鉛 pbv	30	40	50	80	40	50	30	30	—
パラフィン系油 "	—	—	—	—	—	—	—	—	40
メルトインデックス g/10min	2.7	5.0	6.6	2.6	5.0	6.4	1.9	>50 (0.9)†	0.2
引張り強さ MPa	26.9	28.5	22.8	25.8	26.8	21.0	11.8	1.9 (0.85)†	15
破断時伸び率 %	815	855	880	840	840	885	855	685	900

* 無水マレイン酸でカルボキシル化されたEPR

** ステアリン酸亜鉛の不存在下に得られた致値。

実施例 X II ~ X IV異なる種類のE P Rを含有するカルボキシル化E P Rに基づく熱可塑性ゴム組成物の製造

エチレン含有量の異なる3種のE P RをE P R 100pbv当り6pbvのA S Bにてカルボキシル化し、次いでZ n Oおよびステアリン酸亜鉛と混合することにより実施例 I ~ IVに記載した手順にしたがって熱可塑性ゴム組成物を調製した。成分および性質を下記表3に示す。

表 3

実 施 例	E P R の 種 類	X II		X III		X IV	
		ビスタロン 404	ビスタロン 457	ビスタロン 457	ビスタロン 504	ビスタロン 504	ビスタロン 504
エチレン含有量	%	40	45	45	52	52	52
カルボキシル化E P R (8pbv A S B)	pbv	100	100	100	100	100	100
V ₁ カルボキシル化度	%	62	62	62	62	62	62
Z n O	pbv	10	10	10	10	10	10
V ₂ 中和度	%	1525	1525	1525	1525	1525	1525
ステアリン酸亜鉛	pbv	30	30	30	30	30	30
メルティンデックス _{g/10min}		5.4	6.6	6.6	2.6	2.6	2.6
引張り強さ	M P a	17.0	17.3	17.3	25.8	25.8	25.8
破断時伸び率	%	980	910	910	840	840	840

実施例 X V ~ X IX充填剤およびエクステンダー油を含有する熱可塑性ゴム組成物の製造

カルボキシル化ゴムをゴムミルにて 120℃で種々異なる種類の充填剤および多くの場合にはさらにナフテン系エクステンダー油（フレックス451、シェル社製）と混合し、さらにこれをZ n Oおよびステアリン酸亜鉛と混合して、種類の異なるカルボキシル化E P Rに基づく熱可塑性ゴム組成物を製造した（添加物の量および種類を下記に示す）。これら組成物を試験するための試料をビスタロン404 および457 に基づく組成物については圧縮成形により調製し、またビスタロン504 に基づく組成物については射出成形により調製した。これらの組成および各成分の性質を後記表4に示す。

表

4

実 施 例	X V	X VI	X VII	X VII	X IX
E P R の 種 類	ビスタロン 457	ビスタロン 457	ビスタロン 404	ビスタロン 504	ビスタロン 504
カルボキシル化EPR pbv (6pbv A S B)	100	100	100	100	100
Z n O	10	10	10	10	10
ステアリン酸亜鉛	30	30	30	40	40
H A F	40	—	40	—	—
シルテグA S ₇	—	40	—	—	—
T i O ₂	—	8	—	—	—
ポリプロピレン粉末	—	—	—	40	40
ナフタレン系油	—	—	50	—	50
メルトインデックス g / 10min	1.4	0.9	85	28	130
引張り強さ M P a	16.4	11.9	10.3	14.9	11.5
破断時伸び率 %	720	790	1080	—	—

実施例 XX～XXI

製造物および性質を表5に示す。

熱可塑性ゴム組成物/ナイロン-8配合物の製造

実施例Ⅲで製造した熱可塑性ゴム組成物とナイロン-8との配合物を、前記ブラベンダー・プラストグラフを用いて 240℃の温度で5分間混合することにより調製した。これら配合物の性質を試験するための試料を圧縮成形により調製した。配合物組成および各成分の性質を表5に示す。

比較実験CおよびD

実施例XXに記載した手順にしたがい、実験Cでは熱可塑性ゴム配合物の代りにカルボキシル化ビスタロン404(6pbvのA S B)に基づく類似の配合物を調製し、実験Dではナイロン-8を単独でブラベンダー・プラストグラフを用いて同様な熱処理にかけた。

配合物およびナイロン-8を試験するための試料は、この場合も同様に圧縮成形により製造した。

表 5

実 施 例	XX	XX I	-	-
比 較 実 験	-	-	C	D
熱可塑性ゴム組成物（実施例Ⅲ）pbw	20	20*	-	-
ナイロン-6	80	80	80	100
カルボキシル化ビスタロン404 （6pbw A S B）	-	-	20	-
メルトインデックス g/10min	6.2	5.8	3.3	2.6
シャルピー衝撃強さ（切欠き）kJ/m ²	6.2	5.1	3.2	1.3
降伏応力 MPa	32	32	22	53
降伏伸び率 %	18	20	9	10
5 %歪みにおける曲げ強さ MPa	58	59	45	88
配合物分散	優秀	優秀	極めて良好	-

* 組成物はカルボキシル化E P R100pbw当り僅か10pbw のステアリン酸亜鉛を含有する。